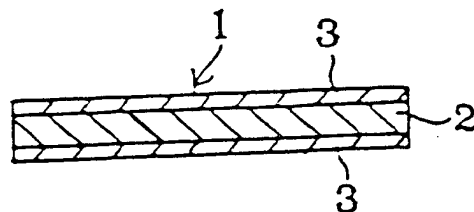


**(54) FILM FOR USE ON OVERHEAD PROJECTOR**

(11) 60-224578 (A) (43) 8.11.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-80110 (22) 23.4.1984  
 (71) FUJIMORI KOGYO K.K. (72) AKIRA SASAKI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> B41M5/00, B32B27/08, B32B27/30, G03G7/00//G03B21/132

**PURPOSE:** To enhance receptivity to water base inks, by a method wherein a transparent hydrophilic coat layer consisting of a water-soluble high molecular weight substance is laminated on one side or both sides of a transparent base film layer consisting of a synthetic resin.

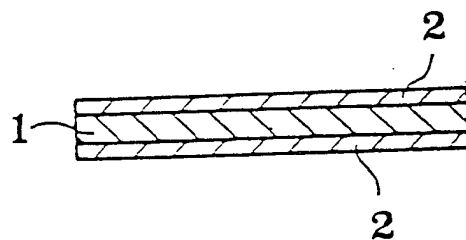
**CONSTITUTION:** The film 1 comprises the transparent hydrophilic coat layer 3 on one side or both sides of the transparent base film layer 2. Therefore, when characters, a picture or the like is drawn on the coat layer 3 by using water base inks, the inks are favorably received by the hydrophilic coat layer 3, and are dried rapidly, so that scaling off of the inks due to abrasion or the like is prevented from occurring after drying. Where the coat layer 3 is provided on both sides of the base film layer 2, the film 1 is less likely to curl, as compared with the case where the coat layer 3 is provided only on one side of the layer 2. The film layer 2 is preferably constituted of a polyester. Polyvinyl alcohol may be suitably used as a material for the hydrophilic coat layer.

**(54) FILM FOR DRAWING PICTURE THEREON**

(11) 60-224579 (A) (43) 8.11.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-80111 (22) 23.4.1984  
 (71) FUJIMORI KOGYO K.K. (72) ICHIROU SATOU  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> B41M5/00, B32B27/08, B32B27/18, B32B27/30, G03G7/00//G03B21/132

**PURPOSE:** To enhance receptivity to water base inks, by a method wherein an ink-receiving layer consisting of a water-soluble high molecular weight substance containing an inorganic salt compound is laminated on one side or both sides of a transparent support film layer consisting of a synthetic resin.

**CONSTITUTION:** The film for drawing a picture thereon comprises the ink-receiving layer 2 consisting of a water-soluble high molecular weight substance containing an inorganic salt compound, the layer 2 being laminated on one side or both sides of the transparent support film 1 consisting of a synthetic resin, and characters or a picture are written or drawn on the layer 2 with a writing means or the like. The material for the support film layer is preferably a polyester. The water-soluble high molecular weight substance may be polyvinyl alcohol or polyvinyl methyl ether. Generally, the thickness of the ink-receiving layer is preferably 1~30  $\mu$ m. Accordingly, since the ink-receiving layer consisting of a water-soluble high molecular weight substance is provided, characters or a picture can be written or drawn with any kind of writing means or apparatuses, and particularly, water base inks can be favorably used.

**(54) INK JET RECORDING MEDIUM**

(11) 60-224580 (A) (43) 8.11.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-82468 (22) 23.4.1984  
 (71) MITSUBISHI SEISHI K.K. (72) SHIGEHICO MIYAMOTO  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> B41M5/00, D21H1/10, D21H1/34

**PURPOSE:** To enable the degree of spreading of dots to be optimally controlled, by a method wherein synthetic amorphous silica surface-treated with a silane coupling agent is incorporated in an ink-receiving layer as a pore-forming material.

**CONSTITUTION:** Synthetic amorphous silica surface-treated with a silane coupling agent is incorporated in the ink-receiving layer as a pore-forming material, thereby favorably controlling the degree of spreading of dots (which greatly affects the resolution) while maintaining a sufficient ink absorption rate and a sufficient ink absorption capacity. Synthetic amorphous silica generally has an extremely high specific surface area according to the BET method of 80~800  $m^2/g$ , and by treating the pigment with a silane coupling agent, the affinity of the pigment for an ink vehicle can be adequately controlled while retaining the absorption capacity of the ink vehicle, and an ink-receiving layer having an appropriate dot-spreading property can be obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-224580

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月8日

B 41 M 5/00  
D 21 H 1/10  
1/34

6771-2H  
7921-4L  
7921-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット用記録媒体

⑯ 特 願 昭59-82468

⑰ 出 願 昭59(1984)4月23日

⑱ 発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

⑳ 代 理 人 本 木 正 也

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

インクジェット用記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に、合成無定形シリカ及び水性接着剤からなるインク受層を設けてなるインクジェット記録用紙に於いて、該合成無定形シリカがシランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とするインクジェット用記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた、特に多色記録に適したインクジェット用記録媒体に関するものである。

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低騒音、多色化が

容易、記録パターンの熱通性が大きい、更に現像、定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録媒体として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画に比較して過色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なくても済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用する記録媒体としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が

高く、色調が明るく彩やかであること、インクの吸収が早くインクドットが定まった場合に於いても、インクが洩れ出したり、にじんだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなくかつ周辺が滑らかでぼやけないこと、更に、記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を塗布させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内蔵したシートに水溶性高分子を塗布させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

- 3 -

クを記録媒体に噴射して、記録画像を得るインクジェット記録方法に於いて、該記録媒体が少なくとも一層のインク受層を持ち、該インク受層中に空隙形成材料として、シランカップリング剤で、表面処理した合成無定形シリカを含有させることによって、インク吸収速度、インク吸収容量を十分に保ちながら、解像度に影響の大きいドットのにじみ具合を好適に調節出来ることを見出し、本発明を成したものである。

本発明により、シランカップリング剤で表面処理した合成無定形シリカが何如ドットのにじみ具合を調整出来るかは定かではないが、およそ下記のように考えられる。

合成無定形シリカは通常BET法による表面積が80~800 $\text{m}^2/\text{g}$ と極めて大きく、更に表面に水酸基を配位した構造で、水分子の吸着能力も大きく、極めて親水性の顔料であると言える。これらをインク受層に使用するとインク吸収能力は大きくなるが、同時にインクビヒク

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性の微層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非晶質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った微層紙の例が開示されている。これらのコート紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と云った点では、一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、吸収能力の点では一般紙タイプに及ばなかったり、コートタイプの中でも更に優劣があることが判った。

そこで本発明者らは、特開昭58-110287で吸収速度が速く、吸収容量の大きいコートタイプの構造を提案しているが、その後、鋭意検討して吸収能力の改良及びドット径の大きさ(ニジミ率)を調整することに成功し、本発明を成すに到った。

即ち、本発明者らは、インクジェット用イン

- 4 -

クとの親和力も大きい為、吸収と浸透との割合になり、使用した顔料の表面積及びインク受層の厚さ等により吸収能力が決まり同時にドットのにじみ具合も決まってしまう。ところが、本発明の如く、使用顔料をシランカップリング剤により処理することにより、インクビヒクルの吸収容量は変えずに、インクビヒクルとの親和性を微妙に調節することが可能になり、適度なにじみ具合を持つ、インク受層とすることが出来るのである。このことは親和性を固体の表面エネルギーとインクビヒクルの表面エネルギーの差と考えると理解出来る。通常、固体表面エネルギーが液体の表面エネルギーに近い時、親和性は大きくなると考えられ、固体表面エネルギーが液体の表面エネルギーより小さくて差がある程、親和性は小さくなる。シリカ表面は前述したように、水分子と極めて親和性があると考えられるが、該表面をシランカップリング剤の如く表面エネルギーを低くすると考えられる物質で処理することは該表面能

- 5 -

- 6 -

顔料とインクビヒクルとの親和性を低下させる方向に働くと考えられ、その含有量によって表面エネルギーの差を調節することでドットのにじみ具合を調節出来るのである。

本発明で言う合成無定形シリカとは、四塩化ケイ素の熱分解による乾式法シリカ、ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈降生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの酸などによる熱分解ヤイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を加えることによって数ミリミクロンから数十ミリミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更にはシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を出発物質として80℃～120℃で加熱して生成したいわゆる合成モレキュラーシーブ等、二酸化ケイ素を主体とする合成ケイ素化合物で、これら

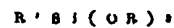
- 7 -

ブリッジ剤の最小被覆面積および合成無定形シリカの表面積によって決めるべき問題であるが、本発明に於いては0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%で、あまり多いと合成無定形シリカが破水性になり過ぎ水に分散しなくなる為、好ましくない。

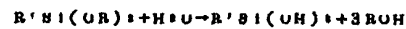
本発明では上記シランカップリング剤処理合成無定形シリカを下記無機あるいは有機の顔料と併用することも出来る。この場合、シランカップリング剤処理合成無定形シリカは全顔料の20重量%以上、好ましくは40重量%以上使用する。併用出来る無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン(白土)、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成無定形シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン等の白色顔料及び有機顔料としては、ステレン系プラスチックビ

- 9 -

の生成過程又は製造後にシランカップリング剤の水溶液と混合あるいはシランカップリング剤の水溶液を噴して合成無定形シリカ体の表面に付着させることで反応させ、シランカップリング剤処理合成無定形シリカとすることが出来る。シランカップリング剤とは、下記一般式で表わされURはケイ素原子に結合している加水分解性の基をあらわし、塩基、



アルコキシ基、及びアセトキシ基が一般に用いられる。これらの基または原子は水溶液としたときに加水分解を受けてシラノールを生成し、無機顔料表面に水素結合等で配位される。



また、前記一般式に於いて、R'は各種の有機官能性基をあらわし、クロル基、アミノ基、アミノエテル基、ウレイド基、グリシドキシ基、エポキシミクロヘキシル基、メタクリロキシ基、ビニル基等が一般に用いられる。

シランカップリング剤の添加量は、シランカッ

- 8 -

グメント、アクリル系プラスチックビグメント、マイクロカプセル、尿系樹脂顔料等がある。

本発明で言うインク受塗層とは、前記無機顔料や有機顔料に接着剤を混合し、支持体上に層状に設けた空隙のある塗工層を指す。

インク受塗層中に使用される水性接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿系樹脂等の熱硬化合

- 10 -

成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は原料100部に対して2部〜100部、好ましくは5部〜30部が用いられるが顔量の粘着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、100部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を減らし、あるいは空隙を極端に小さくしてしまうため好ましくない。

又、使用するインクが水性インクである場合には、インク受塗層上で画像形成後、その画像が水に濡れない方が好ましいが、その場合には耐水化剤としてカチオン性樹脂、カチオン性界面活性剤、カチオン性無機粒子等を添加することも出来る。

更に、必要なら、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、

浸透剤、着色顔料、着色染料、螢光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、防バイ剤、等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルム of の如きシート状物質から用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適量のサイジングを施した紙で、填料は含まれても、また含まれてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合は、ポリエステル、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。また紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によって加工した、いわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂

-11-

表面とインク受塗層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

これらの支持体上に設けるインク受塗層を顔料塗板等を塗布して形成する場合には、塗工機として一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、フラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置等が通常用いられる。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、グートロール、スプレー等を適用することも可能である。支持体上にインク受塗層を設けただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限されることがある。

-13-

-12-

実施例中の諸物性値の測定は下記の要領で行なった。まず、シャープ製インクジェットプリンター(IJ-700)を使用して、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(B)の各インクでベタ印写して得た画像について、流水に5分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度をマクベスデンストメーターBD514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の尺度とした。また、ドット径は同じインクジェットプリンターの黒色インク部の単一ドットの面積を網点面積計にて測定し、真円と仮定した面積としてその直径を算出し、その値を用いた。

また、インク吸収速度は、同じプリンターを用いて、赤印字部(マゼンタ+イエロー)のベタ印字直後(約1秒後)にペーパー押えロールに接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。更に、インク吸収容量は、ポリエチレングリコール(PEG 400)/水が1/1の溶液を用いて20℃で10秒間一定面積のインク受塗

-14-

層に接触させ、余分な液を吸取紙で取除いて、インク受層中に吸収された溶液の重量を測定し、平米当りのグラム数として算出した値を用いた。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて示す部及び％は重量部及び重量％を意味する。

#### 実施例 1.

合成無定形シリカ（カープレックス# 67、シオノギ製薬製）100部を400部の水に分散させ、高速攪拌しながら、シランカップ剤（ $\gamma$ -O-dicycloxypropyltrimethoxysilane、日本ユニカー製）10部を5%水溶液として滴下し、滴下終了後、30分間高速攪拌を続けた。次いで静置し、上澄み液を棄て、伊過してケーキ状にし、105℃の熱風で乾燥した。乾燥後乾式粉砕をして、シランカップリング剤処理原料とした。シランカップリング剤処理原料100部、70部、40部を各々経質炭酸カルシウム

（ユニバー70、白石工業製）0、30部、60部と混合し、ポリビニルアルコール（PVA 117 クラレ製）20部を添加して、濃度18塗工液を作成し、エアナイフコーターで乾燥、固型分13g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥して、スーパーカレンダーを通し、表面を平滑にしたものを実施例1、2、3の記録用紙とした。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 比較例 1.

実施例1～3のシランカップリング剤処理原料を全く使わずに、経質炭酸カルシウム（ユニバー70 白石工業製）100部を用いて、ポリビニルアルコール20部を添加し、実施例1～3と全く同様に仕上げて、比較例1の記録用紙とした。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 実施例 4～6

合成無定形シリカ（サイロイド404、富士デグイソン化学製）100部を400部の水に分散させ、高速攪拌しながら、シランカップリ

-15-

-16-

ング剤（ $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane、日本ユニカー製）を各々1部、2部、5部宛上配スラリーに5%水溶液にして添加し、添加終了後、30分間高速攪拌を続けて、反応させた。このスラリーに10%に溶解したポリビニルアルコール（PVA 117 クラレ製）を固型分で30部加え、よく攪拌して塗工液とした。この塗工液をアト原紙に固型分15g/m<sup>2</sup>になるようエアナイフコーターで塗抹し、乾燥後、スーパーカレンダーを通じて表面を平滑にしたものを各々実施例4、5、6の記録用紙とした。これらについて評価した結果を表1に示す。

#### 比較例 2.

実施例4～6に於いて、シランカップリング剤を全く添加しなかった合成無定形シリカスラリーを用いた他は全く同様にして作成した記録用紙を比較例2とした。このものについて、評価した結果を表1に示す。

表 - 1

項目 記録用紙	ドット径 (mm)	インク吸収容量 (g/m <sup>2</sup> )	インク 吸収速度
実施例 1	1.81	2.53	○
2	1.95	2.41	○
3	2.08	2.33	○
4	2.16	2.43	○
5	2.01	2.35	○
6	1.79	2.39	○
比較例 1	3.05	2.23	○
2	2.83	2.42	○

表1から明らかなように、シランカップリング剤で表面処理をした合成無定形シリカを用いた実施例1～6は、インク吸収性を良好に保ちながら、ドット径を小さくコントロール出来ることが認められる。

-17-

-465-

-18-